

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282237

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2002-082037

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 22.03.2002

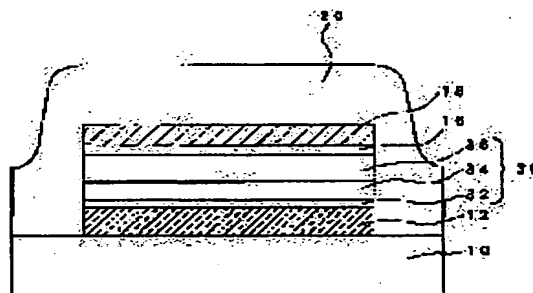
(72)Inventor : AKETO KUNIO  
NODA KOJI  
MIURA ATSUSHI  
FUJIKAWA HISAYOSHI  
TAGA YASUNORI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ITS MANUFACTURING DEVICE, AND ELECTRON DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a protective film with a high shielding property of moisture and oxygen in the air and a high resistance to high temperature and to high humidity.

**SOLUTION:** An organic EL element has at least one organic compound layer 30 interposed between a first electrode 12 and a second electrode 18, thus forming an element region, the element region being covered with the protective film 20 composed of at least amorphous carbon nitride. Since the amorphous carbon nitride film has a dense film structure similar to an inorganic film while being flexible and having an stress relieving ability as an organic protective film, the amorphous carbon nitride film can protect the organic EL element from moisture and oxygen without degrading even at a high temperature and a high humidity. A laminated structure with the amorphous carbon nitride film and an inorganic film such as SiN film may be provided. Such a protective film can be disposed between a substrate and the organic EL element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-282237

(P2003-282237A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

フォーマット (参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-82037(P2002-82037)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 明渡 邦夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 野田 浩司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

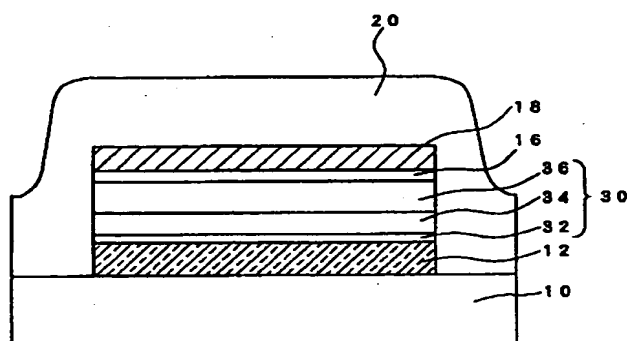
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造装置及び電子デバイス

(57) 【要約】

【課題】 空気中の水分や酸素の遮蔽性が高く、かつ高温高湿度への耐性に優れた有機EL素子などに最適な保護膜の提供。

【解決手段】 有機EL素子は、第1電極12、第2電極18との間に少なくとも一層の有機化合物層30を備えて素子領域が構成されており、この素子領域を覆うようにアモルファス窒化炭素を少なくとも含む保護膜20を形成する。アモルファス窒化炭素膜は、有機保護膜としての柔軟性にすぐれ応力緩和能力が高い一方無機膜に類似した緻密な膜構造を備えるため、高温、高湿度下においても劣化することなく有機EL素子を水分や酸素などから保護できる。またアモルファス窒化炭素膜とSiN膜等の無機膜との積層構造としてもよい。更に、基板と有機EL素子との間にこのような保護膜を形成してもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機電界発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、

該素子領域を覆って形成された保護膜と、を備え、前記保護膜はアモルファス窒化炭素を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 有機電界発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた有機電界発光素子と、この素子が形成される基板との間に保護膜を備え、前記保護膜はアモルファス窒化炭素を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の有機電界発光素子において、前記保護膜は、前記アモルファス窒化炭素の単独膜又は無機膜との積層膜であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、前記アモルファス窒化炭素を含む膜は、アルカン、アルケン又はアルキンを1種以上含むガスと、窒素又はアンモニアを含むガスを原材料として気相成長法によって成膜されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】 請求項3に記載の有機電界発光素子において、前記無機膜は、窒化膜、酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれかを含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】 請求項5に記載の有機電界発光素子において、前記無機膜は、窒化珪素膜、窒化硼素膜、窒化アルミニウム膜、酸化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、アモルファスシリコン膜、アモルファスカーボン膜又はダイヤモンド状カーボン膜のいずれかであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】 請求項3又は請求項5又は請求項6のいずれかに記載の有機電界発光素子において、前記保護膜は、前記アモルファス窒化炭素を含む膜と前記無機膜との2層以上の積層構造より構成され、前記有機電界発光素子側から前記アモルファス窒化炭素膜、前記無機膜がこの順に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項8】 請求項3又は請求項5又は請求項6のいずれかに記載の有機電界発光素子において、前記保護膜は、前記アモルファス窒化炭素を含む膜と前記無機膜との2層以上の積層構造より構成され、前記有機電界発光素子側から前記無機膜、前記アモルファス窒化炭素を含む膜がこの順に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項9】 有機電子デバイスを覆い、高温高湿度耐性を備える保護膜として、少なくともアモルファス窒化炭素を含む膜が用いられていることを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項10】 電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、少なくとも前記素子領域を覆う保護膜とを備え、該保護膜はアモルファス窒化炭素膜及び無機膜の積層構造を備え該素子領域を覆える有機電界発光素子の製造装置であって、

10 前記素子領域を構成する各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、

前記アモルファス窒化炭素膜を成膜する保護膜成膜室と、

前記無機膜を成膜する無機膜成膜室と、を備え、少なくとも、前記素子領域を覆って先に形成される前記アモルファス窒化炭素膜又は無機膜を成膜する各保護膜成膜室と、前記素子成膜室とが直接又は搬送用真空室を介して連結されていることを特徴とする有機電界発光素子の製造装置。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機電界発光素子（以下有機EL素子という）、特にこの素子を保護するための保護膜に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、基板上に、電極及び電極間に少なくとも発光層を備えた有機層を備え、両側の電極から有機層中の発光層に電子と正孔を注入し、有機発光層で発光を起こさせる素子であり、高輝度発光が可能である。また有機化合物の発光を利用しているため発光色の選択範囲が広いなどの特徴を有し、光源やディスプレイなどとして期待されており現在実用化が始まりつつある。

【0003】このような有機EL素子は、空気中の水分や酸素などによる浸食を受けやすく、これらの存在化では、ダークスポットが生じたり、素子が短絡する等の劣化が起こる。このような劣化を防ぐためには、素子を保護する手段が必要であり、現在、素子全体を乾燥窒素や、アルゴンガスなどの雰囲気中でカバーガラスや缶パッケージなどで封止する手法が用いられている。

40 【0004】また、より低コストで素子パネルの大面积化が容易な手法として、有機EL素子全体を保護膜で覆う手法も提案されている。そして、このような保護膜としてアモルファスカーボン（特開昭63-259994号公報、特開平7-161474号公報）や、シリコン窒化膜やシリコン酸化膜（特開平4-73886号公報）、DLC（Diamond Like Carbon、特開平5-101885号公報）の他、有機材料としてポリバラキシレン（特開平4-137483号公報）、ポリ尿素（特開平8-222368号公報）等を用いることが提案され

ている。また、保護層を何層か積層させた構造も提案されており、例えば、気相法によって形成された層と光硬化性樹脂からなる層との積層構造（特開平4-267097号公報）や、無機保護膜と封止樹脂との積層構造（特開平11-40345号公報）が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子を用いた表示装置（有機EL表示装置）は、様々な機器への搭載が検討されているが、例えば自動車へ搭載される（車載用）表示器として応用するには高温、高湿度条件に適応することが求められる。上記保護膜を用いて有機EL素子を水分や酸素から遮蔽することは、該有機EL表示装置の薄型化、低コスト化、大面積化にとって必要不可欠な技術であると考えられている。しかし、上述のような車載用途では、高温、高湿度下において、熱応力や吸湿応力によって保護膜にクラックが入ったり、保護膜が剥離する現象を確実に防止する必要がある。そして、このような現象を回避するには、保護膜が、応力耐久性に優れ、かつ有機EL素子に対して優れた密着力を持つ薄膜である必要がある。

【0006】半導体分野において保護膜としてよく用いられるシリコン窒化膜やシリコン酸化膜などの無機保護膜は、空気中の水分や酸素に対する遮蔽性、熱伝導率は高いが、ヤング率が高いため熱応力が大きくなる、比較的脆弱な材質のためクラックが入りやすいといった欠点がある。特に有機EL素子の保護膜として用いる場合には、防湿性を高めるため、厚さ1 $\mu$ m以上に形成する必要があり、応力の影響は一層大きく、高温や高湿度条件下でクラックが入ったり、剥離したりしやすくなる。従って、車載用途の有機EL表示装置における保護膜としては適切でない。

【0007】また、上記ポリバラキシレンやポリ尿素などの有機保護膜は、柔軟性に優れた膜であるため応力耐久性は高いが、膜の緻密性が低いため水分や酸素の遮蔽性が低く、やはり車載用との有機EL表示装置の保護膜として適切でない。

【0008】また、アモルファスカーボン膜（a-C）からなる保護膜は、有機EL素子に対する密着性に劣り、また膜自体にかかる応力を制御することが難しく、高温や高湿度条件においてクラックや剥離といった問題が生じてしまうという問題がある。

【0009】そこで、上記課題を解決するために、本発明は、有機EL素子の保護膜として、高温、高湿度下においても優れた保護機能を備えた膜を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、有機電界発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、該素子領域を覆って形成された保護膜と、を備え、前記保護

膜はアモルファス窒化炭素を含む。

【0011】本発明の他の態様では、有機電界発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた有機電界発光素子と、この素子が形成される基板との間に保護膜を備え、前記保護膜はアモルファス窒化炭素を含む。

【0012】本発明の他の態様では、上記有機電界発光素子において、前記保護膜は、前記アモルファス窒化炭素の単独膜又は無機膜との積層膜である。

10 【0013】本発明の他の態様では、上記有機電界発光素子において、前記アモルファス窒化炭素を含む膜は、アルカン、アルケン又はアルキンを含むガスと、窒素又はアンモニアを含むガスを原材料として気相成長法によって成膜されている。

【0014】本発明の他の態様では、上記有機電界発光素子において、前記無機膜は、窒化膜、酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれかを含む。

20 【0015】本発明の他の態様では、前記無機膜は、窒化珪素膜、窒化硼素膜、窒化アルミニウム膜、酸化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、アモルファスシリコン膜、アモルファスカーボン膜又はダイヤモンド状カーボン膜のいずれかである。

【0016】本発明の他の態様では、上記有機電界発光素子において、前記保護膜は、前記アモルファス窒化炭素を含む膜と前記無機膜との2層以上の積層構造より構成され、前記アモルファス窒化炭素膜と前記有機電界発光素子との間に前記無機膜が形成されている。

30 【0017】以上のように有機EL素子などのデバイスの保護膜としてアモルファス窒化炭素を含む膜を少なくとも用いることで、これらの耐性を格段に向上できる。このようなアモルファス窒化炭素は、有機保護膜としての柔軟性に優れ応力耐久性があり、素子の応力緩和膜として機能する。その一方で、無機膜に類似した緻密性を備えているため水分や酸素などの遮蔽能力が非常に高い。更に、このアモルファス窒化炭素膜（a-CN<sub>x</sub>:H膜）は、導入する窒素量（x）を制御して膜の応力特性を制御しやすい。従って、要求に応じた特性の保護膜を容易に成膜できる。

40 【0018】また、窒化膜、酸化膜、シリコン膜、DL C膜等を用いた無機膜と、上記アモルファス窒化炭素膜との積層構造とすることで、水や酸素の遮蔽性を一段と高めることができる。

【0019】ここで、上記有機電界発光素子の上記保護膜は、基板上に形成される該素子を覆い素子を外部から保護する保護膜の他、上記基板と素子との間に設けられ基板側から素子への水分等の侵入を防止する保護膜としても有用である。

50 【0020】本発明の他の態様では、有機電子デバイスを覆い、高温高湿度耐性を備える保護膜として、少なくともアモルファス窒化炭素膜が用いられている。有機E

Ｌ素子に限らず、その他液晶ディスプレイや有機トランジスタ等の有機電子デバイスなどにおいても高温、高湿度への耐性を高める要請は強く、上述のようにアモルファス窒化炭素膜を保護膜に用いることで、これらデバイスの信頼性、寿命を飛躍的に向上させることができる。

【0021】本発明の他の態様は、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、少なくとも前記素子領域を覆う保護膜とを備え、該保護膜はアモルファス窒化炭素膜及び無機膜の積層構造を備え該素子領域を覆える有機電界発光素子の製造装置であって、前記素子領域を構成する各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、前記アモルファス窒化炭素膜を成膜する保護膜成膜室と、前記無機膜を成膜する無機膜成膜室と、を備え、少なくとも、前記素子領域を覆って先に形成される前記アモルファス窒化炭素膜又は無機膜を成膜する各保護膜成膜室と、前記素子成膜室とが直接又は搬送用真空室を介して連結されている。

【0022】このような構成とすることで、既に有機ＥＬ素子が形成された基板を大気に晒さずに保護膜の成膜装置まで搬送することができる。有機ＥＬ素子を大気に晒さずに保護膜形成装置に搬送することが可能となることで、in-situでの各層の積層が可能となる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

【0024】【実施形態１】図１は、この発明の実施形態１に係る有機ＥＬ素子の概略断面構成を示している。基板１０上には、第１電極１２、有機化合物層３０、第２電極１８が積層されて素子領域が構成されており、第１電極１２と第２電極１８から電子と正孔を発光層に注入することで発光層の有機化合物が励起され、発光が起きる。基板１０は、透明なガラス基板やプラスチック基板などを用いることができ、このような基板１０上に形成される有機ＥＬ素子の各層の材料は特に限定されるものではなく、例えば従来より有機ＥＬ素子の材料として提案されている材料の他、今後新たに開発される材料及びそれらの組み合わせも採用可能である。一例として、第１電極１２は正孔注入電極（陽極）として機能し、ITO（Indium Tin Oxide）などの透明電極を用いて構成され、第２電極１８は、電子注入電極（陰極）として機能し、Alなどの金属電極から構成することができる。有機化合物層３０は、少なくとも有機発光材料を含んで構成され、採用する有機材料等の特性に応じて、発光層の単層構造の他、正孔輸送層／発光層、発光層／電子輸送層などの２層構造、正孔輸送層／発光層／電子輸送層の３層構造や、更に電荷（正孔、電子）注入層などを備える多層構造などから構成することができる。図１に示す例では、透明第１電極１２と金属第２電極１８との間に、正孔注入層３２、正孔輸送層３４、有機発光層

３６がこの順に積層されている。なお、図１では、上記金属第２電極１８は、実際には、有機発光層３６との対向面側に形成されたフッ化リチウムなどからなる電子注入層１６との積層構造によって構成されている。

【0025】本実施形態１においては、以上のような構成の有機ＥＬ素子を覆って保護膜２０が形成されている。この保護膜２０は、図１に示されるように、素子の最上層の第２電極１８形成後、基板１０上の素子領域全体を覆うように成膜され、有機ＥＬ素子を空気中の水分や酸素などから保護する。保護膜２０の材料としては、アモルファス窒化炭素（ $a-CN_x:H$ ）を用いる。 $a-CN_x:H$ 膜は、無機膜に近い緻密性を備えているため空気中の水分や酸素の遮蔽性が高い。さらに、被覆性、平坦性に優れると共に、有機膜としての柔軟性も備えているため応力耐久性が高く、熱応力や吸湿応力をこの $a-CN_x:H$ 膜によって緩和できる。更に、 $a-CN_x:H$ 膜は、膜中に含有の元素Nが基材との結合力を高めるため、低応力の膜を実現でき、有機ＥＬ素子の保護膜として高温、高湿度下に置かれた場合にも、剥離やクラックなどを防止することが可能である。また、 $a-CN_x:H$ 膜は、メタンガスと窒素ガスを原料にしたプラズマ気相成長法などによって形成することができ、原材料となるメタンガス、窒素ガスが安価であり、成膜装置（プラズマ気相成長装置）も比較的安価であり、有機ＥＬ素子の製造コスト低減に非常に有利である。また、原材料であるメタンガス、窒素ガスの比率を制御すれば膜中のNの割合を調整でき、Nの割合（x）に応じて成膜された $a-CN_x:H$ 膜の特性、特に応力等を精度良く制御できる。従って、この $a-CN_x:H$ 膜は、有機ＥＬ素子の保護膜として非常に優れている。

【0026】保護膜２０は、図１のような上記 $a-CN_x:H$ 膜の単層構造に限らず、他の保護材料膜との積層構造であってもよい。水分や酸素などの遮蔽性の高い例えば無機保護膜との積層構造とすることで、保護膜２０として水分や酸素の一層の遮蔽性向上と応力緩和能力との両立、有機ＥＬ素子との密着性向上などを図ることができる。なお、 $a-CN_x:H$ 膜と組み合わせて用いる上記無機保護膜は、厚く成膜すると応力が高くなるため、薄く形成することが好ましい。無機保護膜としては、窒化膜、酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜などが採用可能であり、より具体的には、シリコン窒化膜（SiN膜）、ボロン窒化膜、アルミニウム窒化膜、シリコン酸化膜（ $SiO_2$ 膜）、アルミニウム酸化膜（ $Al_2O_3$ 膜）、チタン酸化膜（ $TiO_2$ 膜、 $TiCO$ 膜など）、アモルファスシリコン膜、アモルファスカーボン膜又はダイヤモンド状カーボン（DLC）膜などが挙げられる。

【0027】保護膜２０の他の構成は図２に示すように、有機ＥＬ素子側から順に、 $a-CN_x:H$ 膜２２と、SiN膜２４とが積層された構造を採用することも

できる。SiN膜は非常に緻密な膜であるため、このSiN膜をa-CNx:H膜の上に積層することで、素子上方からの水分や酸素の侵入の遮蔽能力を高めることができ、有機EL素子の信頼性向上を図ることができる。

【0028】また、保護膜20は、図3に示すように、上記積層順を逆として無機保護膜、a-CNx:H膜の順としても良い。具体的には、有機EL素子側から順にSiN膜24、a-CNx:H膜22を積層した保護膜20が採用可能である。a-CNx:H膜の膜構造は、下地依存性があるため、下地となる膜として、SiN膜24など、緻密な膜を採用することで、その上に形成するa-CNx:H膜22をより緻密で水分や酸素の遮蔽機能の高い膜とすることができる。

【0029】さらに、SiN膜は、原材料であるシランが化学的に活性であるため膜の基材表面への吸着性が高く、一方、a-CNx:H膜の原材料であるメタンガスなどのアルカン、アルケン等のガスは、シランほど活性でないため、例えば、有機EL素子の第2電極（金属電極）18に対しては、SiN膜と比較すると、a-CNx:H膜の方が被覆性が低い。従って、a-CNx:H膜よりも下層にSiN膜を形成すれば、SiN膜が有機EL素子を密着性よく覆い、このSiN膜上に膜質の良いa-CNx:H膜を形成でき、高温、高湿度に対する耐性をさらに高めることができる。また、保護膜形成時に、有機EL素子の表面にゴミなどのパーティクルが付着している場合も考えられるが、SiN膜24は、このゴミの表面にも有機EL素子の表面と同様に密着性よく形成でき、このSiN膜24をa-CNx:H膜22が覆うことで、パーティクル付着領域についても平坦性と被覆性の高いa-CNx:H膜22で覆うことが容易となる。このため、パーティクル領域で保護膜が被覆不良となり、保護膜のとぎれた部分から有機EL素子に水分や酸素が侵入することを防止できる。

【0030】また、保護膜20は、上記図3のa-CNx:H膜の上層を更に水分や酸素の遮蔽能力の高い膜、例えばSiN膜等の無機保護膜を形成しても良い。図4は、このような3層構造の保護膜20の構成を示しており、有機EL素子側からSiN膜24、a-CNx:H膜22、SiN膜24がこの順に形成されている。保護膜最上層にSiN膜24が形成されているため、有機EL素子上方からの水分等の侵入をより確実に防ぐことができる。なお、上述の構成例と同様、この最上層のSiN膜24についても、膜中の応力が高くないよう、水分等の遮蔽効果が得られ、必要な強度を持つ範囲で薄く形成することが好ましい。

【0031】また保護膜20は、a-CNx:H膜と、SiN膜をさらに多層積層させた構造のものでもよい。こうすることで保護膜の信頼性をさらに高めることができる。

【0032】【実施形態2】図5は、実施形態2に係る

有機EL素子の概略断面構造を示している。実施形態1と相違する点は、有機EL素子とその第2電極18側から保護膜20で覆われるだけでなく、基板11と有機EL素子との間（ここでは第1電極12）に保護膜（バッファ層）21を形成している点である。素子を形成する基板11として、可撓性に優れ、ガラス基板より一層安価な例えばプラスチック基板を採用した場合、ガラス基板と比較するとプラスチック基板は水分や酸素の遮蔽性が低いため、基板側からの水分や酸素の侵入を防ぐ必要がある。従って、図5に示すように基板11と有機EL素子との間に保護膜21を形成することにより、有機EL素子の保護がより確実となる。有機EL素子を覆う保護膜20としては、上記実施形態1に示したようにa-CNx:H膜の単層構造、SiN膜などとの多層構造が採用可能である。

【0033】また、保護膜21としてもa-CNx:H膜を用いることが、応力緩和と、水分や酸素の遮蔽の両方の観点から好ましい。また、a-CNx:H膜の単層構造に限られず、薄く成膜したSiN膜などの無機保護膜との積層構造とすればより好ましい。積層構造は、例えば、基板11側からa-CNx:H膜/SiN膜、或いはSiN膜/a-CNx:H膜などがこの順に形成されたもの或いは多層積層させたものが採用可能である。

【0034】ここで、上記実施形態1及び2のような保護膜に覆われた有機EL素子は、図6に示すような製造装置を用いて形成することができる。図6の製造装置では、電極間に有機層を備えて構成される有機EL素子の各層をそれぞれ成膜する素子成膜室（有機化合物層成膜室102、第2電極成膜室103）、素子形成領域上に形成される保護膜用の成膜室（201、202）を含む各成膜室が全て共通の搬送用真空装置300にそれぞれゲートバルブ（GV）を介して連結され、装置全体がクラスタ構造を備えている。基板導入室と基板取出室とは共通室100として構成することができる。

【0035】このようなクラスタ構造を採用することで、製造装置の形成工程への変更への許容度、例えば、保護膜20を、上述の図2に示すような積層順から、図3のように逆の積層順としたり、図4に示すように保護膜20の積層数を増やす場合などにも簡単に適応でき、さらに、装置の設置面積を縮小することも容易である。もちろん、素子成膜室と保護膜用の成膜室とが直接連結されたいわゆるインライン構造としてもよい。なお、各室の間には、各室内を独立させるためゲートバルブが設けられている。これらいずれの装置構成においても、有機EL素子を構成する有機化合物層を形成した後の工程で、外気に全くさらされることなく素子領域を保護膜20で覆うことができ、大気にさらされることで劣化しやすい素子有機化合物層を確実に保護することができる。

【0036】上述のように、保護膜を構成するa-CNx:H膜は、プラズマ気相成長法（CVD）により成膜

10

20

30

40

50

することができる。また、該 $a-CN_x:H$ 膜と多層構造をなす無機保護膜である例えば $SiN$ 膜についても、プラズマCVD法によって形成することが好適である。もちろん、 $SiN$ 膜や $SiO_2$ 膜などの無機保護膜は、半導体装置などにおいて利用されるスパッタリング法などを用いて形成できる。しかし、スパッタ法では、半導体デバイスなどと比較して損傷を受けやすい有機EL素子に与えるダメージが大きく、また保護膜の重要な存在意義が外気から素子を遮蔽することであるにも関わらず、プラズマCVDと比較すると得られる膜密度及びカバレッジが劣るため、プラズマCVD法によって成膜することがより好ましい。特に、図3及び図4に示すように有機EL素子側に $SiN$ 膜が形成される場合には、有機EL素子の損傷防止のため、プラズマCVD法によって形成することが望ましい。

【0037】以上においては、保護対象として有機EL素子を例にあげて説明しているが、本発明の実施形態に係る上記アモルファス窒化炭素材料を用いた保護膜は、有機材料を能動層の材料などに用いたいいわゆる有機トランジスタなどの有機電子デバイスにおいて、機能材料を水分や酸素などから保護する必要の高い素子などの保護膜として用いても上記同様に高い効果を発揮できる。

【0038】

【実施例】以下実施例1～5と、比較例1～3について説明する。なお、各実施例1～4と比較例1及び2において用いた有機EL素子の構成は同一である。

【0039】図1を参照して説明すると、有機EL素子の素子部分はガラス基板10上に、第1電極12、正孔注入層32、正孔輸送層34、有機発光層36、電子注入層16を備えた第2電極18をこの順に積層して構成した。また、実施例5及び比較例3についても、基板としてポリエチレンテレフタレート(PET)のフィルム基板11を用いた点を除けば、有機EL素子の構成は同一である。

【0040】有機EL素子の構成は、より具体的には、実施例1～5及び比較例1～3において、基板10(又は基板11)上に、第1電極12としてITO(Indium TinOxide)を150nm、正孔注入層32として銅フタロシアニン( $CuPc$ )を10nm、正孔輸送層34としてトリフェニルアミン4量体(TPTE)を50nm、発光層36としてキノリノールアルミ錯体( $Alq_3$ )を60nm、電子注入層16としてフッ化リチウム( $LiF$ )を0.5nm、第2電極18としてアルミニウム( $Al$ )を100nm形成した。なお、実施例1～4、比較例1及び2において、ITOは、ITOが予め形成されているガラス基板を用いた。ITO以外の各層は、真空蒸着法によりin-situ(真空一貫)で形成した。

【0041】【実施例1】実施例1では、有機EL素子を覆う保護膜として、 $a-CN_x:H$ 膜の単層を用いた。上述の図1が本実施例1に係る有機EL素子の断面

構成に相当する。実施例1において、有機EL素子を第2電極18側から覆うように $a-CN_x:H$ 膜をメタンガスと窒素ガスを原料にしたプラズマ気相成長法にて作製した。成膜中の圧力は200mTorr(1Torr=133pa)、メタンガス流量10sccm、窒素ガス流量5sccm、プラズマ投入電力20W、基板温度は室温条件にて成膜を行った。 $a-CN_x:H$ 膜の膜厚は2 $\mu m$ とした。

【0042】【実施例2】実施例2では、上述の図2に示すように、有機EL素子を覆う保護膜20として、 $a-CN_x:H$ 膜22と $SiN$ 膜24の積層構造とし、有機EL素子をその第2電極18側から覆うように $a-CN_x:H$ 膜22を形成し、さらにその上に $SiN$ 膜24を形成した。 $a-CN_x:H$ 膜22の厚さは2 $\mu m$ で、上記実施例1と同様の条件で成膜した。 $SiN$ 膜24は、シランガスとアンモニアガスと窒化ガスとを原料としたプラズマCVD法にて作製した。 $SiN$ 膜の成膜中の圧力は400mTorr、シランガス流量30sccm、アンモニアガス流量30sccm、窒素ガス流量250sccm、プラズマ投入電力10W、基板温度は100 $^{\circ}C$ の条件にて成膜し、0.1 $\mu m$ の厚さに形成した。

【0043】【実施例3】実施例3では、上述の図3に示すように有機EL素子を覆う保護膜20として、 $SiN$ 膜24と $a-CN_x:H$ 膜22とが有機EL素子側からこの順に積層された構造とした。積層順が異なる点を除き、各膜の成膜条件、膜厚は実施例2と同一である。

【0044】【実施例4】実施例4では、上述の図4に示すように、有機EL素子を覆う保護膜20として、有機EL素子側から、 $SiN$ 膜24/ $a-CN_x:H$ 膜22/ $SiN$ 膜24の3層構造とした。有機EL素子を覆う $SiN$ 膜も最上層の $SiN$ 膜も同様0.1 $\mu m$ の厚さで上記実施例2と同一条件で形成され、 $a-CN_x:H$ 膜22については、2 $\mu m$ の厚さで、上記実施例1と同一条件で形成した。

【0045】【実施例5】実施例5では、上述の図5に示すように、有機EL素子を形成する基板としてPETフィルム基板11を用い、このフィルム基板11上に、保護膜21(バッファ層)として、基板を覆って $a-CN_x:H$ 膜23を2 $\mu m$ 形成し、この膜を覆って $SiN$ 膜25を0.1 $\mu m$ の厚さに形成した。成膜方法は、上記各実施例と同一であり、また、形成した $SiN$ 膜25の上には、各実施例と同様に有機EL素子を形成した。そして、この有機EL素子を覆って、保護膜20を形成している。保護膜20は、実施例3と同様に、素子側から $SiN$ 膜24を厚さ0.1 $\mu m$ 、 $a-CN_x:H$ 膜22を厚さ2 $\mu m$ 、上記実施例と同一条件で形成した。

【0046】【比較例1】上記実施例に対する比較例1としては、ガラス基板上に形成された有機EL素子を覆う保護膜として、無機保護膜である $SiN$ 膜をプラズマ

CVD法を用いて2 $\mu$ mの厚さに形成した。このSiN膜の成膜条件は上記と同じとした。

【0047】【比較例2】比較例2としては、ガラス基板上に形成された有機EL素子を覆う保護膜として、有機保護膜であるポリバラキシレン膜をCVD法を用い、2 $\mu$ mの厚さに形成した。

【0048】【比較例3】比較例3としては、ガラス基板上に形成された有機EL素子を覆う保護膜として、a-C:H(アモルファスカーボン)膜を2 $\mu$ mの厚さに形成した。このa-C:H膜は、メタンガスを原料にしたプラズマCVD法により作製した。

【0049】【評価】以上作製した各実施例及び比較例の試料を大気中で100℃、1時間の条件でアニール処理を行った。但し、基板としてフィルムを用いた実施例5については、60℃で1時間の条件とした。このような条件でアニールした後、高温試験及び高湿度試験を行った。

【0050】高温試験では、各有機EL素子を85℃の環境下で1000時間発光させ、試験前後での発光面積の変化の割合を求めた。また、高湿度試験では、65℃、湿度95%RH条件下に試料を100時間放置し、試験前後での発光面積の変化の割合を求めた。表1にその結果を示す。

【0051】

【表1】

	高温試験(%)	高湿度試験(%)
実施例1	89	81
実施例2	95	90
実施例3	98	93
実施例4	99以上	99以上
実施例5	85	80
比較例1	0	99以上
比較例2	66	32
比較例3	82	剥離

実施例1～5については、いずれも高温試験及び高湿度試験のいずれに対しても試験後の発光面積が80%以上を達成しているが、比較例1～3については、高温試験と高湿度試験のいずれか一方が50%を下回る結果しか得られていない。具体的には比較例1のようにSiN無機保護膜のみとした場合、高湿度下での耐性は高いが、高温試験の結果、全領域が非発光になってしまっている。一方、比較例3のようにa-C:H膜のみを採用した場合、高温下では82%と高い結果が得られているが、高湿度試験の結果では保護膜の剥離が起きてしまっている。従って、SiN膜単層、a-C:H膜の単層は、少なくとも高温高湿度に対する耐性が強く要求される車載用には不適切であることがわかる。また、比較例2のようにポリバラキシレン膜を保護膜に採用した場合には、高温、高湿度試験の結果は両々とも極端に悪い数値(0%付近)ではないが、高温試験は66%、高湿度試験は32%と、どちらの数値も不十分である。従って、比較例2の保護膜についても高温高湿度に対する耐

性が要求される車載用には不適切であることがわかる。

【0052】このような比較例に対し、有機材料である本発明のa-CNx:H膜は、実施例1のような単層構造であっても、高温試験89%、高湿度試験81%と非常に好ましい結果が得られている。また、実施例2及び3に示すように、a-CNx:H膜と薄いSiN膜との2層構造を採用すれば、保護膜としての機能が向上しており、2層の積層順は、実施例3の方が効果が高いことがわかる。また、SiN/a-CNxH/SiNの3層構造の保護膜を用いた実施例4については、高温及び高湿度試験のいずれの後においても、99%以上の発光面積が実現されており、車載用途の有機EL表示装置などの保護膜として特に有効であることがわかる。

【0053】また、フィルム基板を用いた実施例5に係る素子についても、高温試験後が85%、高湿度試験後が80%の発光面積が実現されており、ガラスと比較して水分や酸素の遮蔽能力に劣るフィルム基板を用いた場合であっても、実施例5のような保護膜21と保護膜20とによって有機EL素子の高温、高湿度への耐性を飛躍的に高めることが可能であることがわかる。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、有機EL素子などの電子デバイスをアモルファス炭化窒素材料を少なくとも含む保護膜によって覆うことで、高温、高湿度などにおいても劣化することなくこの有機EL素子等を水分や酸素などから保護でき、素子の信頼性、寿命を飛躍的に向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1及び実施例1に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

【図2】 本発明の実施形態1及び実施例2に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

【図3】 本発明の実施形態1及び実施例3に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

【図4】 本発明の実施形態1及び実施例4に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

【図5】 本発明の実施形態2及び実施例5に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

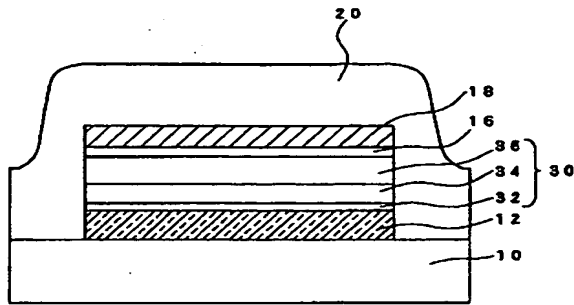
【図6】 本発明の有機EL素子製造装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

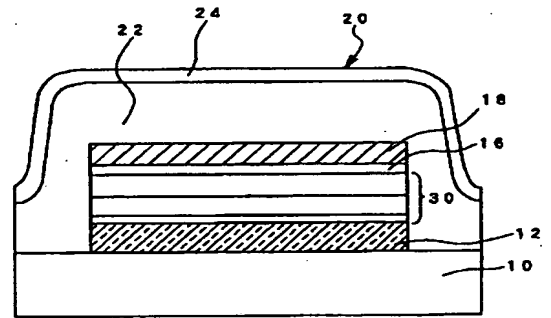
10 ガラス基板、11 フィルム基板、12 第1電極、16 電子注入層、18 第2電極、20 保護膜、22、23 アモルファス窒化炭素(a-CNx:H)膜、24 無機保護間膜(SiN膜、SiO2膜もしくはDLC膜など)、25 SiN膜、30 有機化合物層、32 正孔注入層、34 正孔輸送層、36 有機発光層、100 基板導入・取出室、101 基板導入室、102 有機薄膜成膜室、103 陰極成膜室、201 保護膜(SiN)成膜室、202 保護膜

(a-CNxH)成膜室、203 基板取出室、300\* \* 搬送用真空装置。

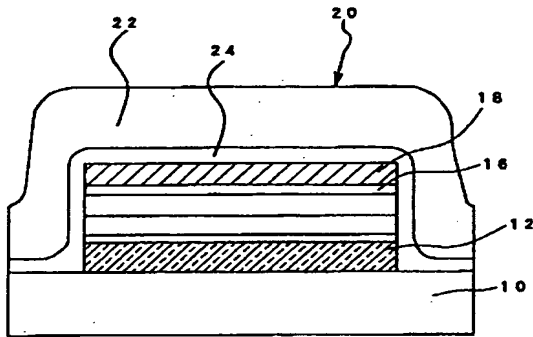
【図1】



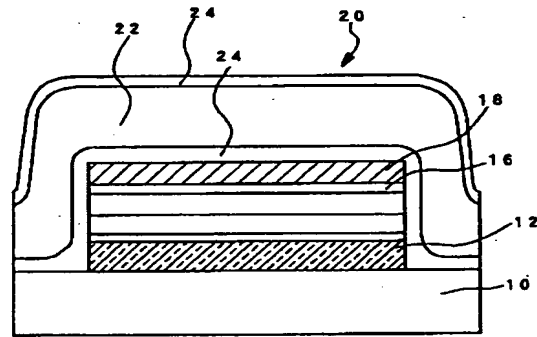
【図2】



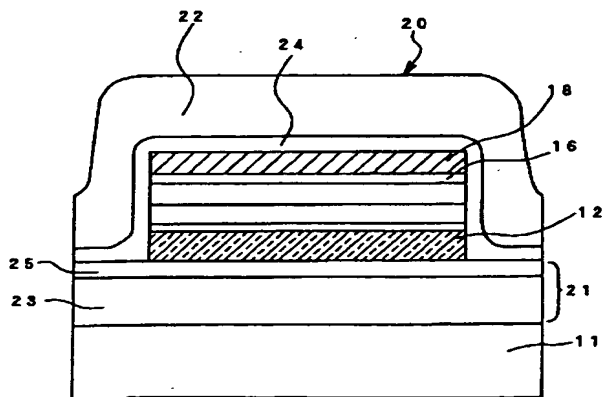
【図3】



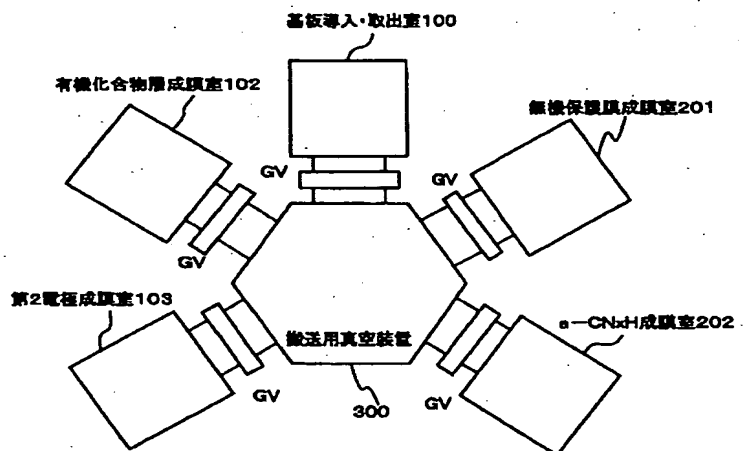
【図4】



【図5】



【図6】




---

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 篤志  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 (72)発明者 藤川 久喜  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 Fターム(参考) 3K007 AB11 AB12 AB13 AB14 AB18  
 BB01 DB03 FA01 FA02